

Zum Einfluß der Chlordotierung auf das Kristallisierungsverhalten des amorphen Selens

Von F. ECKART und C.-H. VOGEL

Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Bereich Elektronische Halbleiter

(Z. Naturforsch. 18 a, 557 [1963]; eingegangen am 23. März 1963)

Das Kristallisierungsverhalten des amorphen Selens wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt, die im einzelnen zu klären deshalb schwierig ist, weil nicht immer Selen definiter Reinheit vorliegt, so daß der Einfluß zufälliger Dotierungen jenen der absichtlichen unter Umständen überdecken kann.

Das Kristallisierungsverhalten von hochgereinigtem und verschieden mit Chlor dotiertem Selen wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) näher untersucht.

Mansfelder Reinselen wurde chemisch über eine zweifache Sublimation des SeO_2 im gereinigten O_2 -Strom und Reduktion mit Hydrazinhydrat und abschließend durch eine Hochvakuum-Destillation ($p < 10^{-5}$ Torr) gereinigt und mit SeCl_4 unter Rein-Stickstoffatmosphäre dotiert und in Methyl-Alkohol geperlzt. Der Chlorgehalt wurde analytisch bestimmt, und zwar so, daß das beim Auflösen des Selens mit konzentrierter HNO_3 in Gegenwart von AgNO_3 gebildete AgCl mit Hydrazinsulfat zu Ag reduziert wird, welches nach dem Lösen in HNO_3 mit Dithizon extraktiv titriert wird¹. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 10^{-4} Gew.-Proz. Chlor.

Die Selenperlen (ca. $0,8 - 1$ g) wurden in zylindrischen Platin-Tiegeln (7 mm $\varnothing \times 7$ mm) im Vakuum eingebracht, kurz aufgeschmolzen und rasch abgekühlt. Als Vergleichssubstanz diente ZnO -Pulver in ebensolchen Pt-Tiegeln. Beide Proben befanden sich in zwei verschiedenen Öfen, da nur so eine gegenseitige Beeinflussung durch die beim Kristallisierungsprozeß des amorphen Selens auftretende Wärmetönung vermieden werden konnte. Beide Öfen waren in Reihe geschaltet. Die Programmregelung erfolgte für die gewählte Aufheizgeschwindigkeit von $3 - 4$ °C/min mit einer ähnlichen Anordnung wie sie von CHEVENARD² angegeben wurde.

Die gemessenen Differenz-Temperaturen ΔT haben in Abhängigkeit von der Probentemperatur T den in Abb. 1 halbschematisch dargestellten Verlauf. In Abb. 1 eingezeichnet sind die gemessenen Differenz-Temperaturen für eine Selen-Probe ohne absichtliche und eine mit höherer Chlordotierung.

Als charakteristisch für den Einfluß der verschiedenen Chlordotierungen haben sich die in Abb. 1 eingezeichneten Größen ergeben, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

¹ G. IWANTSCHOFF, Angew. Chem. 62, 361 [1950].

² CL. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Publ. Corp., Amsterdam 1953.

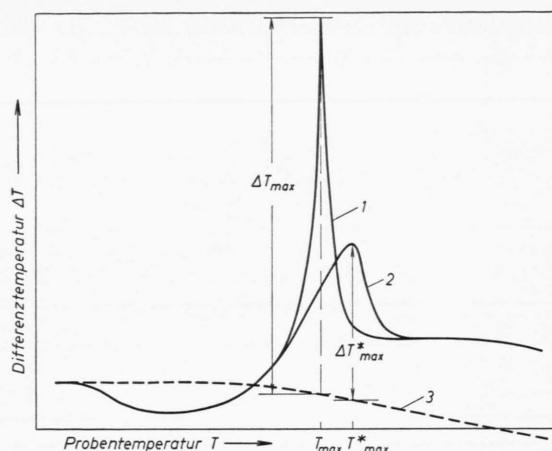


Abb. 1. Abhängigkeit der Differenz-Temperatur ΔT von der Proben-Temperatur T für undotiertes (Kurve 1) und höher dotiertes Selen (Kurve 2) in halbschematischer Darstellung. (Kurve 3: Verlauf der Differenz-Temperatur der beiden Öfen.)

Chlor-Konzentration Gew.-Proz.	max. Differenz-temperatur ΔT_{max} (°C)	Probentemperatur bei ΔT_{max} T_{max} (°C)	Halbwerts-temperatur (°C)
$< 10^{-4}$	61	150	8
$1 \cdot 10^{-4}$	53	155	5
$9,4 \cdot 10^{-4}$	46	152	6
$5,1 \cdot 10^{-3}$	26	159	18
$2,8 \cdot 10^{-2}$	24	160	23
$1,3 \cdot 10^{-1}$	24	160	25
$2,0 \cdot 10^{-1}$	24	160	28

Tab. 1. Ergebnisse³ der DTA-Messungen zum Kristallisierungs-Verhalten des amorphen Selens bei verschiedener Chlordotierung.

Danach ist die maximale Differenz-Temperatur ΔT_{max} um so höher, je niedriger die Cl-Konzentration im amorphen Ausgangs-Selen ist und beträgt für undotiertes Reinstselen mit Chlorgehalten $< 10^{-4}$ Gew.-Proz. etwa 60 °C. Die Probentemperatur T_{max} , bei der die jeweils maximale Differenz-Temperatur ΔT_{max} erreicht wird, ist ebenfalls von der Cl-Konzentration abhängig und variiert von etwa 150 °C bei schwach dotierten bis etwa 160 °C bei höher dotierten Proben. Auch die Breiten der gemessenen Kurven für $\Delta T_{max}/2$ nehmen mit der Cl-Konzentration in charakteristischer Weise zu.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

³ Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind nur für die in den vorliegenden Versuchen gegebenen Bedingungen charakteristisch.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.